

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 28 日現在

機関番号：14303

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820314

研究課題名(和文) 精密かつ柔軟な分子設計が可能な鞘部位を持つパイ共役ポリマーの創製

研究課題名(英文) Synthesis of brush-shaped conjugated polymer having flexible and well-defined poly(vinyl ether)s pendants

研究代表者

本柳 仁 (Motoyanagi, Jin)

京都工芸繊維大学・分子化学系・助教

研究者番号：10505845

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、精密な構造制御が可能なポリマー鎖をパイ共役ポリマーのグラフト鎖として導入することにより、パイ共役ポリマーの骨格(主鎖)と機能や化学構造の幅広いデザインが可能な鞘部位(グラフト鎖)からなる新規パイ共役系材料の創製を目指した。さらに、グラフト鎖の化学構造がパイ共役ポリマーのバルク状態(フィルム)ならびに溶液状態における凝集構造に与える影響を解明すると共に、蛍光発光特性の制御についても検証した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we designed novel pai-conjugated polymers grafted with poly(vinyl ether) (polyVE) pendants obtained by oxidative coupling reaction of a polyVE-based macromonomer bearing a diethynyl benzene group at the terminus. Solutions of the resulted polymers showed intriguing changes in color depending on the kinds of medium, concentration and temperature, indicating the photoluminescence properties of the polymers would be closely related to their aggregate formation behavior. Furthermore, we have also synthesized poly(phenyl acetylene)s grafted with polyVE pendants, where both of the main chain and the side chains were synthesized by controlled polymerization.

研究分野：有機合成・精密重合

キーワード：精密重合 リビングカチオン重合 特殊構造高分子

1. 研究開始当初の背景

電子・光機能性を有する有機・高分子は次世代デバイスを担う材料として強く関心を惹いている。そして、軽量や柔軟性といった特徴から有機半導体や有機薄膜太陽電池、有機 EL のデバイス材料として数多くの研究が行われており、なかでもパイ電子が一次元状に広がった構造を有するパイ共役ポリマーは簡便な手法でデバイス作成が可能のため、多様な種類のパイ共役ポリマーがこれまで合成されてきている。このようなパイ共役ポリマーは、遷移金属触媒を基盤とした芳香環のカップリング反応の開発により合成が可能となり、ポリフェニレンやポリフェニレンエチニレンをはじめとする数多くの共役ポリマーが合成された(季刊化学総説, 1998, 35)。これらの第一世代と呼べるパイ共役ポリマーは溶解性が乏しいためデバイス作製が難しく、また、ポリマー鎖同士の凝集によって蛍光特性が損なわれるという問題点があった。そこで第二世代のパイ共役ポリマーとして、アルキル鎖や dendrimer に覆われたパイ共役ポリマーが登場した。主鎖をアルキル鎖や dendrimer で覆うことにより溶解性が向上し、同時に、ポリマー鎖同士の凝集を妨げることで高い蛍光量子収率を示す発光材料となる。さらに、近年代表的なパイ共役ポリマーであるオリゴチオフェンは側鎖にヘキシル鎖を有しており、ポリマー鎖の配列構造や配向性によって、デバイス特性が大きく変化することが報告されている。このように主鎖ポリマーをアルキル鎖や dendrimer で覆うことにより主鎖部位の機能性の向上が明らかになっている。しかしながら、側鎖にアルキル鎖を導入したポリマーでは更なる機能性の付与が不可能であり、また、dendrimer を導入したポリマーは多段階の反応を用いているため合成するのが非常に煩雑であり実用化するのが困難である。

2. 研究の目的

本研究では、前述の従来法に従ったパイ共役ポリマーの合成から脱却し、精密かつ柔軟な分子設計が可能で、簡便な合成手法を開拓する。そこでは、マクロモノマーに着目した。マクロモノマーとは、重合性官能基を1箇所ないし複数箇所有するポリマーの総称であり、基板の表面改質やポリマー微粒子作成等に応用されている。これまでのマクロモノマーは、重合性官能基としてスチレンやメタクリレートなどの汎用的な官能基が用いられてきた。これに対し、重合性官能基としてパイ共役ポリマーのモノマー構造を新たに導入した新規マクロモノマーが有用ではないかと考えた。つまり、パイ共役ポリマーに付与したい機能性を有するマクロモノマーを分子設計し、そのマクロモノマーを重合することでパイ共役ポリマーが機能性ポリマーで覆われた新規ポリマーが合成可能になる。このような側鎖に機能性ポリマーを導入し

た楕形パイ共役ポリマーは、側鎖の構造を柔軟に分子設計が可能であることから第三世代のパイ共役ポリマーであると言える。また、本手法の利点として、一つの前駆体から数多くのパイ共役ポリマーが合成可能であるため、一種類のマクロモノマーから同じ側鎖構造を有する多様なパイ共役ポリマー群を簡便に合成することが可能となり、物性評価を行う際にスクリーニングが可能であるという点がある。

3. 研究の方法

研究目的を達成するために、以下の三つのステージを設定した。

[1] グラフト鎖を有するパイ共役ポリマーの新たな合成手法の確立

[2] 機能性側鎖ポリマーに覆われた多様な種類のパイ共役ポリマーライブラリーの構築

[3] 基礎的な物性評価や主鎖ポリマー鎖の配向制御に伴うデバイス特性評価

以下に、各ステージの具体的な研究方法を示す。

[1] グラフト鎖を有するパイ共役ポリマーの新たな合成手法の確立

側鎖に機能性ポリマー鎖を導入したパイ共役ポリマーを合成するためには、末端にパイ共役ポリマー前駆体となる重合性官能基を有するマクロモノマーを効率的に合成する必要がある。そこで、多くのパイ共役ポリマーを合成するうえで重要な役割を担っているエチニルベンゼン誘導体に着目した。エチニル部位を一つ有するフェニルアセチレン誘導体は、ロジウム触媒条件下、重合することで螺旋状の構造を示すポリフェニルアセチレンとなる(図 1 a)。また、エチニル部位を二つ有するジエチニルフェニル誘導体は、白金との有機金属錯体形成による炭素-炭素結合形成や酸化のカップリング反応による炭素-炭素結合形成反応することによって、それぞれ異なるパイ共役ポリマーとなることが知られている(図 1 b)。そこで、

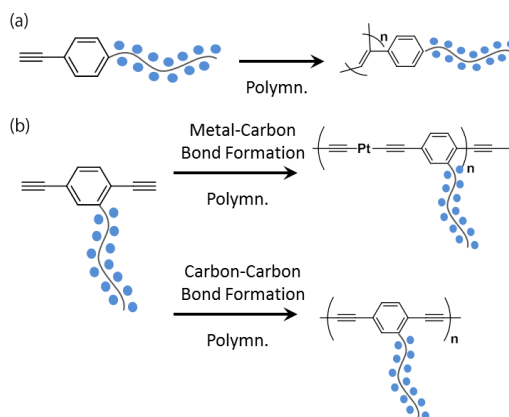


図1 グラフト鎖を有するパイ共役ポリマーの合成手法

このようなパイ共役ポリマーの前駆体であるフェニルアセチレン基やジエチルフェニル基を末端に有するポリマーをマクロモノマーとして分子設計した。エチニル部位の化学反応性を考慮するとマクロモノマーを合成する際は、ラジカル的な反応を用いることができないため、広く知られている制御重合法である ATRP 重合や RAFT 重合を用いることは適さず、イオン反応を用いて重合する必要がある。そこで、フェニルアセチレン基やジエチルフェニル基を有するビニルエーテルモノマーを分子設計した。ビニルエーテル部位にトリフルオロ酢酸を付加させることで、カチオン重合条件下、重合開始剤として働くことが知られており、ビニルエーテルモノマーをリビングカチオン重合することで末端にフェニルアセチレン基やジエチルフェニル基を有するマクロモノマーを精密合成し、得られるマクロモノマーの重合挙動について検討した。

[2] 機能性側鎖ポリマーに覆われた多様な種類のパイ共役ポリマーライブラリーの構築

末端にパイ共役ポリマー前駆体の重合性官能基を導入した機能性マクロモノマーを重合することで機能性側鎖ポリマーに覆われたパイ共役ポリマーの合成手法を確立したのち、(a) 異なる重合性官能基の導入や、(b) ポリマー鎖に親水性ポリマーやジブロックコポリマーを用いることで新たなパイ共役ポリマーへの展開を行い、ライブラリーの構築を目指した。これらは、本研究で用いている手法がリビング重合を利用しているため、容易に実現可能なのである。つまり、適切な重合開始剤を分子設計することで、また、重合する際のモノマーを適切に選択し逐次的に反応させることで多様なマクロモノマーを合成することができる。(a)、(b) の両者を用いることでコンビナトリアルケミストリー的に簡便かつ迅速に多様なポリマーライブラリーを構築することが可能であり、これらのポリマーを網羅的に物性解析することでより高機能なパイ共役ポリマーの分子設計指針が得られることを期待した。

4 . 研究成果

本研究では、精密かつ柔軟な分子設計が可能な第三世代のパイ共役ポリマー材料の創製へ向けた合成アプローチとして、側鎖に精密設計したポリマー鎖を有するパイ共役ポリマーを効率的に合成する手法の確立を目指した。本研究の成果として、[1] ポリマー鎖を側鎖に有するパイ共役ポリマーの新たな合成手法の確立と [2] 側鎖ポリマーと主鎖構造の機能が協奏する外部刺激応答性材料の開発に成功した。

まず [1] について、リビングカチオン重合を用いることで、パイ共役ポリマー前駆体となる種々の重合性官能基を末端に有するマ

クロモノマーを合成することに成功した。この結果、得られたマクロモノマーの末端基を反応させることで、ポリマー鎖を側鎖に有するブラシ状パイ共役ポリマーを合成することに成功した。このような手法による合成はこれまで報告例がなく、本研究が初めての成功例である (*J. Poly. Sci., part A: Poly. Chem.* **2014**, *52*, 2800., *Kobunshi Ronbunshu*, **2015**, *72*, 318., *Chem. Lett.*, **2016**, *45*, 415.)

続いて [1] で得られた新規パイ共役ポリマーについて、溶液状態での発光特性を評価した結果、溶媒の種類や温度に依存して J 会合体を形成し、それに伴い発光色や溶液色の可逆的な変化が誘起されることを明らかにした。さらに、種々の側鎖ポリマーを持つパイ共役ポリマーを合成し比較検討した結果、発光挙動と側鎖ポリマーの化学構造との強い相関を明らかにし、側鎖ポリマーを精密に設計することでこれらポリマーの自己組織化挙動ならびに蛍光発光特性を制御可能であることを見出した。このように精密に分子設計したパイ共役ポリマーの自己組織化共同について、多くの知見を得ることに成功した (*Langmuir*, **2015**, *31*, 2256-2261., *Ange. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 8673-8678., *J. Poly. Sci., part A: Poly. Chem.* **2016**, in press.)

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

“Stimuli-Responsive Brush-Shaped Conjugated Polymers with Pendant Well-Defined Poly(vinyl ether)s”

Jin Motoyanagi, Taketo Ishikawa, and Masahiko Minoda

Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2016**, in press.

DOI:-

査読有り

“Synthesis of Brush-Shaped π -Conjugated Polymers Based on Well-Defined Thiophene-End-Capped Poly(Vinyl Ether)s”

Taketo Ishikawa, Jin Motoyanagi, and Masahiko Minoda

Chemistry Letters, **2016**, *45*, 415-417.

DOI:10.1246/cl.160022

査読有り

“Design of Novel Brush-Shaped π -Conjugated Polymers Based on the Controlled Synthesis of Poly(Vinyl ether)s with a Terminal Ethynylbenzene Moiety”

Jin Motoyanagi, Taketo Ishikawa, Akihiko Kurata, and Masahiko Minoda

Kobunshi Ronbunshu, **2015**, *72*, 318-323.

DOI:10.1295/koron.2014-0094.

査読有り

“Self-Assembly Behavior of Amphiphilic C₆₀-End-Capped Poly(vinyl ether)s in Water and Dissociation of the Aggregates by the Complexing of the C₆₀ Moieties with Externally Added γ -Cyclodextrins”

Jin Motoyanagi, Akihiko Kurata, and Masahiko Minoda

Langmuir, **2015**, 31, 2256-2261.

DOI:10.1021/la504341s.

査読有り

“Synthesis of Brush-Shaped Polymers Consisting of a Poly(phenylacetylene) Backbone and Pendant Poly(vinyl ether)s via Selective Reaction of 2-Vinylxyethyl 4-Ethynylbenzoate”

Jin Motoyanagi, Kiriko Higashi, and Masahiko Minoda

Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2014**, 52, 2800-2805.

DOI:10.1002/pola.27304.

査読有り

[学会発表](計 50 件)

“末端にチオフェン骨格を有するポリビニルエーテルを用いたグラフト化パイ共役ポリマーの精密合成”

本柳 仁, 石川岳人, 箕田雅彦

日本化学会 第 96 春季年会, 2016 年 3 月 25 日, 同志社大学 京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)

“External Stimuli-Responsive Brush-Shaped π -Conjugated Polymers Based on the Molecular Design of Their Side-Chain Structure”

Taketo Ishikawa, Jin Motoyanagi, Masahiko Minoda

The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015 年 12 月 15 日, Hawaii (USA)

“Controlled synthesis of novel poly(vinyl ether)-grafted poly(phenylacetylene)s by a combination of living coordination polymerization and living cationic polymerization”

Shinya Kawamura, Jin Motoyanagi, Masahiko Minoda

The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015 年 12 月 15 日, Hawaii (USA)

“Synthesis of novel one-dimensional platinum coordination polymers having poly(vinyl ether) pendants”

Motoki Tanaka, Jin Motoyanagi, Masahiko Minoda

The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015 年 12 月 15 日, Hawaii (USA)

“構造が明確なオリゴマーをグラフト鎖に有するブラシ状一次元有機白金錯体ポリマーの合成”

田中元樹, 本柳 仁, 箕田雅彦

第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, 2015 年 10 月 13 日, タワーホール船堀(東京都・江戸川区)

“リビング配位重合とリビングカチオン重合の併用によるポリビニルエーテル側鎖型ブラシ状ポリフェニルアセチレンの精密合成”

河村真矢, 本柳 仁, 箕田雅彦

第 64 回高分子学会年次大会, 2015 年 5 月 27 日, 札幌コンベンションセンター(北海道・札幌市)

“末端にチオフェン骨格を有するポリビニルエーテルの精密合成とその反応特性”

石川岳人, 本柳 仁, 箕田雅彦

第 64 回高分子学会年次大会, 2015 年 5 月 27 日, 札幌コンベンションセンター(北海道・札幌市)

“ポリビニルエーテル側鎖を有する新規ブラシ状一次元パイ共役有機金属ポリマーの合成”

田中元樹, 倉田彰弘, 本柳 仁, 箕田雅彦

第 64 回高分子学会年次大会, 2015 年 5 月 27 日, 札幌コンベンションセンター(北海道・札幌市)

“ポリビニルエーテル側鎖の精密合成に基づくグラフト化パイ共役ポリマーの分子デザイン”

本柳 仁, 石川岳人, 河村真矢, 箕田雅彦

日本化学会 第 95 春季年会, 2015 年 3 月 26 日, 日本大学 理工学部船橋キャンパス(千葉県・船橋市)

“ポリビニルエーテルを鞘部位とする新規ブラシ状 共役ポリマーの創製と機能性材料への展開”

本柳 仁, 石川岳人, 箕田雅彦

第 23 回ポリマー材料フォーラム, 2014 年 11 月 7 日, 奈良県新公会堂(奈良県・奈良市)

“ブラシ状 共役ポリマーにおける側鎖構造の精密設計に基づく蛍光発光特性の制御”

石川岳人, 本柳 仁, 箕田雅彦

第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 2014 年 10 月 16 日, タワーホール船堀(東京都・江戸川区)

“ポリビニルエーテル側鎖を有する新規ブラシ状 共役ポリマーの合成、集合体形成ならびに発光特性”

石川岳人, 本柳 仁, 箕田雅彦

第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 26 日, 長崎大学文教キャンパス(長崎県・長崎市)

“二種の合成戦略に基づくポリビニルエーテル担持ブラシ状ポリフェニルアセチレンの合成”

河村真矢, 東 桐子, 本柳 仁, 箕田雅彦
第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 26 日, 長崎大学文教キャンパス (長崎県・長崎市)

“側鎖にポリビニルエーテルを担持したブラシ状ポリフェニルアセチレンの Grafting-from 法による合成”

河村真矢, 本柳 仁, 箕田雅彦
第 60 回高分子研究発表会 (神戸), 2014 年 7 月 25 日, 兵庫県民会館 (兵庫県・神戸市)

“ポリビニルエーテル側鎖を有する新規ブラシ状共役ポリマーの合成とその自己組織化挙動”

石川岳人, 本柳 仁, 箕田雅彦
第 60 回高分子研究発表会 (神戸), 2014 年 7 月 25 日, 兵庫県民会館 (兵庫県・神戸市)

“ポリビニルエーテル側鎖を有する新規ブラシ状共役ポリマーの合成とその発光特性”

石川岳人, 本柳 仁, 箕田雅彦
第 63 回高分子学会年次大会, 2014 年 5 月 28 日, 名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)

“ポリビニルエーテルをグラフト鎖に有する新規ポリフェニルアセチレン誘導体の合成と特性”

東 桐子, 河村真矢, 本柳 仁, 箕田雅彦
第 63 回高分子学会年次大会, 2014 年 5 月 28 日, 名古屋国際会議場 (愛知県・名古屋市)

他 33 件

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

ホームページアドレス;

<http://precision-mat.chem.kit.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本柳 仁 (MOTOYANAGI, Jin)

京都工芸繊維大学・分子化学系・助教

研究者番号: 10505845